

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

61

Int. Cl.:

C 08 g, 30/10

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

62

Deutsche Kl.:

39 b5, 30/10

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1595 395

Aktenzeichen: P 15 95 395.4 (C 38532)

Anmeldetag: 18. März 1966

Offenlegungstag: 23. April 1970

Ausstellungspriorität: —

31

Unionspriorität

32

Datum:

7. April 1965

33

Land:

Großbritannien

31

Aktenzeichen:

14812-65

64

Bezeichnung:

Epoxydharzzusammensetzungen

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Ciba AG, Basel (Schweiz)

Vertreter:

Zumstein, Dr. Fritz; Assmann, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Edith;
Koenigsberger, Dipl.-Chem. Dr. Robert;
Holzbauer, Dipl.-Phys. Robert; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Cameron, Grant McLay, Tonawanda, N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 7. 6. 1969

ORIGINAL INSPECTED.

PATENTANWÄLTE
DR. F. ZUMSTEIN - DR. E. ASSMANN
DR. R. KOENIGSBERGER - DIPL-PHYS. R. HOLZBAUER

1595395

TELEFON: 22 84 76 und 22 19 11
TELEGRAMME: ZUMPAT
POSTSCHECKKONTO: MÜNCHEN 91189
BANKKONTO:
BANKHAUS H. AUFHAUSER

MÜNCHEN 2,
BRAUHAUSSTRASSE 4/II

80/z8

Case ARL 120



CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, Schweiz

Epoxydharzzusammensetzungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Epoxydharzzusammensetzungen, die Flexibilisierungsmittel enthalten.

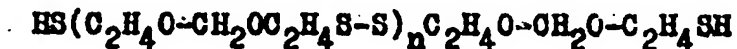
Es wurde bereits vorgeschlagen, flexible gehärtete Epoxydharzzusammensetzungen aus Epoxydharzen herzustellen, die lange Kohlenstoffketten enthalten, wie epoxydierten ungesättigten Fettsäureglyceriden, beispielsweise epoxydiertem Sojabohnenöl, oder Polyalkylenglykol-Polyglycidyläthern. Es ist auch bekannt, derartige Zusammensetzungen unter Verwendung von Härtungsmitteln herzustellen, die derartige Ketten enthalten, wie beispielsweise Polysebacinsäureanhydrid oder Polyazelaensäureanhydrid oder von Aminoamiden, die durch die Umsetzung von dimerisierten ungesättigten höheren Fettsäuren mit aliphatischen Polyaminen hergestellt worden sind. Der Bereich der me-

BAD ORIGINAL

009817/1729

chanischen und physikalischen Eigenschaften, den solche Zusammensetzungen zeigen, ist jedoch etwas begrenzt.

Es ist weiterhin vorgeschlagen worden, flexible Zusammensetzungen durch die Zugabe von harzartigen oder halb-harzartigen Stoffen, die auch Gruppen enthalten, die fähig sind, mit den Epoxydgruppen zu reagieren, zu üblichen Epoxydharz/Härterssystemen herzustellen. Derartige Stoffe umfassen Polyalkylenoxide, auch Polyalkylenglykole genannt, und Polysulfide, die durch die Umsetzung von Dichlordiäthyl-formal mit einem Alkalimetallpolysulfid erhalten worden sind, beispielsweise mit dem unter der Bezeichnung "Thiokol LP3" im Handel erhältlichen Mittel, das durch die allgemeine Formel wiedergegeben werden kann



worin n eine Zahl mit einem Durchschnittswert von etwa 6 darstellt.

Für bestimmte Anwendungen ist jedoch die Zugabe von Polyalkylenglykolen oder derartigen Polysulfiden mit Nachteilen verbunden. So reagieren die Glykole nicht mit Epoxydharzen, wenn sie in kalthärtende aliphatisches Amin/Epoxydharzsysteme eingearbeitet werden, und die Widerstandsfestigkeit gegenüber Chemikalien und Wasser der sie enthaltenden Epoxydharz-

formulierungen ist deshalb geringer. Die im Handel erhältlichen Polysulfide weisen einen starken Geruch auf und ihre Viskositäten sind für bestimmte Anwendungen unzureichend hoch. Aus diesen Polysulfiden hergestellte gehärtete Epoxydharzsammensetzungen haben niedrige Reißfestigkeiten und neigen dazu, mit dem Alter spröde zu werden. Weiterhin sind die mechanischen Eigenschaften von Anhydrid-gehärteten Epoxydharzformulierungen, die derartige Polysulfide enthalten, häufig unbefriedigend.

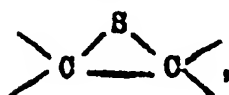
Es wurde nun gefunden, daß die Verwendung von bestimmten Addukten von Monoepisulfiden als Flexibilisierungsmittel gehärtete Epoxydharze mit überlegener Flexibilität und anderen Eigenschaften liefert.

Erfindungsgemäß werden härtbare Massen geschaffen, die ein Epoxydharz, ein Härtungsmittel und als Flexibilisierungsmittel ein Addukt oder eine Mischung von Addukten mit wenigstens zwei Mercaptangruppen pro Molekül eines Monoepisulfids mit einer Verbindung oder einer Mischung von Verbindungen enthalten, die im Durchschnitt mindestens zwei Wasserstoffatome direkt an Schwefel oder Stickstoff gebunden enthalten. Durch Härten der vorstehenden Zusammensetzungen erhaltene flexibilisierte Produkte gehören in den Rahmen der vorliegenden Erfindung.

BAD ORIGINAL

U09817/1729

Monoepisulfide, d.h. Verbindungen, die die Thirangruppe



enthalten, die verwendet werden können, um die erfindungsgemäßen Flexibilisierungsmittel zu bilden, umfassen beispielsweise Propylensulfid (2-Methylthiran), Äthylensulfid, Isobutylensulfid, Dodecylensulfid, Cyclohexensulfid, Allyl-2,3-epithiopropyläther und Styrolsulfid. Besonders geeignete Monoepisulfide sind diejenigen, die nur aus Wasserstoff, Schwefel, 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls einem Äthersauerstoffatom bestehen. Vorzugsweise wird ein Alkylenepisulfid mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, insbesondere Propylensulfid, verwendet.

Verbindungen mit mindestens zwei Wasserstoffatomen direkt an Stickstoff oder Schwefel gebunden, die zur Bildung der erfindungsgemäßen Flexibilisierungsmittel verwendet werden können, umfassen beispielsweise primäre Amine, disekundäre Amine, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Polythiole. Spezielle verwendbare primäre Amine sind n-Butylamin, Anilin, Cyclohexylamin, Äthylendiamin, p-Phenylendiamin, und bis-(4-Aminophenyl)-methan. Spezielle verwendbare disekundäre Amine sind Piperazin, N,N'-Dimethyläthylendiamin, N,N'-Dimethyl-p-phenylendiamin und bis-(4-Methylaminophenyl)-methan. Die Verbindung mit mindestens zwei Wasserstoffatomen direkt an Stickstoff gebunden, ist vorzugsweise ein Polyamin, insbesondere ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromatisches diprimäres Amin mit zwei bis zwanzig Kohlenstoffatomen oder Ammo-

niak. Spezielle verwendbare Polythiole sind Äthan-1,2-dithiol, Decan-1,10-dithiol, Dipentendimercaptan, (2-Mercaptoäthyl)-benzothiole, (2-Mercaptoäthyl)-cyclohexanthiole, bis-(4-Mercaptomethylphenyl)-Äther, Trithiocyanursäure (2,4,6-Trimer-capto-2,3,5-triazin), 2-Mercaptoäthylamin, 2,4,6-tris-(2-Mercaptoäthyl)-1,3,5-trioxan und Schwefelwasserstoff/Formaldehyd-oligomere. Es können auch Ester von Mercaptoalkoholen mit Polycarbonsäuren wie bis-(2-Mercaptoäthyl)-succinat, oder von Polyhydroxylalkoholen mit Mercapto-carbonsäuren, wie ein Polypropylenglykol-bis-(thioglycolat), ein Polypropylentriol-tris-(thioglykolat), oder ein Polyäthylenglycol-bis-(3-mercaptopropionat) verwendet werden. Die Verbindung mit zwei Wasserstoffatomen direkt an Schwefel gebunden ist vorzugsweise ^{oder} mit Schwefelwasserstoff oder eine Verbindung, die nur aus Wasserstoff, Schwefel, 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls einem Äthersauerstoffatom besteht.

Die am meisten bevorzugten Addukte sind die, die aus Propylensulfid und Ammoniak gebildet sind und ein Durchschnittsmolekulargewicht von 500 bis 2500 aufweisen.

Die vorbezeichneten Flexibilisierungsmittel, von denen viele bekannte Verbindungen sind, können leicht aus dem Monoepisulfid und der obigen Verbindung mit mindestens 2 Wasserstoffatomen durch Umsetzung in Gegenwart eines sauren Katalysators, wie Bortrifluoriddimethylätherat, oder eines basischen Kataly-

BAD ORIGINAL .

U09817/1728

sators wie Natriumäthylat oder N-Benzyl dimethylamin erhalten werden. Wenn die zur Umsetzung mit dem Monoepisulfid verwendete Verbindung ein Amin ist, ist die Zugabe eines Katalysators gewöhnlich nicht notwendig.

Die in den erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen verwendeten Mengen an Flexibilisierungsmittel können innerhalb beträchtlicher Grenzen variiert werden. Beispielsweise können 0,5 bis 1,2 Gewichtsteile Flexibilisierungsmittel pro Gewichtsteil Epoxydharz verwendet werden. Die optimale Menge hängt von derartigen Faktoren wie dem Epoxydgehalt des Epoxydharzes, der Art und der Menge des Härtungsmittels, den Härtungsbedingungen und insbesondere den bei dem gehärteten Harz benötigten Eigenschaften (beispielsweise Zugfestigkeit, Dehnfähigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit und Hitzeverformungspunkt) ab, kann jedoch leicht durch Routineversuche gefunden werden.

Epoxydharze, die in den Zusammensetzungen verwendet werden können, umfassen beispielsweise Polyglycidylester, die durch Umsetzung einer Di- oder Polycarbonsäure mit Epichlorhydrin oder Glycerindichlorhydrin in Gegenwart von Alkali erhältlich sind. Derartige Polyglycidylester können von aliphatischen Dicarbonsäuren, beispielsweise Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder dimerisierter oder trimerisierter Linoleinsäure und von aromatischen Dicarbonsäuren wie Phthal-

säure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, Diphenyl-2,2'-dicarbonsäure, und Äthylenglycol-bis-(4-carboxyphenyl)-Äther abgeleitet sein. Spezielle derartige Polyglycidylester sind beispielsweise Diglycidylphthalat, Diglycidyladipat und die Diglycidylester, die der folgenden Durchschnittsformel entsprechen:



worin A einen bivalenten aromatischen Kohlenwasserstoffrest, wie eine Phenylengruppe, und p eine kleine ganze oder gebrochene Zahl bedeuten.

Andere Epoxydharze, die verwendet werden können, umfassen Polyglycidyläther, wie die, die durch die Umsetzung eines Dihydroxy- oder Polyhydroxyalkohols oder eines Dihydroxy- oder Polyhydroxyphenols mit Epichlorhydrin oder einer verwandten Substanz (beispielsweise Glycerindichlorhydrin) unter alkalischen Bedingungen oder wahlweise in Gegenwart eines sauren Katalysators mit anschließender Alkalibehandlung erhältlich sind. Diese Verbindungen können von Diolen oder Polyolen, wie Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin oder N-Aryldialkanolaminen wie N-Phenyldiäthanolamin, oder

vorzugsweise von Dihydroxy- oder Polyhydroxyphenolen, wie Resorcin, Brenskatechin, Hydrochinon, 1,4-Dihydroxynaphthalin, 1,5-Dihydroxynaphthalin, bis-(4-Hydroxyphenyl)-methan, bis-(4-Hydroxyphenyl)-methylphenylmethan, bis-(4-Hydroxyphenyl)-tolylmethanen, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, bis-(4-Hydroxyphenyl)-sulfon und insbesondere 2,2-bis-(4-Hydroxyphenyl)-propan oder Phenol/Formaldehydkondensationsprodukten abgeleitet werden.

Weiterhin können Aminopolyperoxyde verwendet werden, wie sie beispielsweise durch Halogenwasserstoffabspaltung aus den Reaktionsprodukten von Epihalogenhydrinen und primären oder disekundären Aminen wie Anilin, n-Butylamin, bis-(4-Aminophenyl)-methan oder bis-(4-Methylaminophenyl)-methan erhalten werden.

Es können auch Epoxydharze, die durch die Epoxydation von cyclischen und acyclischen Polyolefinen erhalten worden sind, verwendet werden, wie Vinylcyclohexendioxyd, Limonendioxyd, Dicyclopentadiendioxyd, 3,4-Epoxydihydrodicyclopentadienylglycidyläther, der bis-(3,4-Epoxydihydrodicyclopentadienyl)-äther von Äthylenglykol, 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat und sein 6,6'-Dimethylderivat, das bis-(3,4-Epoxycyclohexancarboxylat) des Äthylenglykols, das aus 3,4-Epoxycyclohexancarboxyaldehyd und 1,1-bis-(Hydroxymethyl)-3,4-epoxycyclohexan gebildete Acetal und epoxidierte Butadiene oder Mischpolymerisate von Butadien mit Äthylenischen Verbin-

dungen wie Styrol und Vinylacetat.

Besonders geeignete Epoxydharze sind die Polyglycidyläther von Polyhydroxyalkoholen oder Polyhydroxyphenolen.

Als in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendete Härtungsmittel können die erwähnt werden, die üblicherweise als Vernetzungsmittel für Epoxydharze angewendet werden, beispielsweise Amine mit mindestens zwei Wasserstoffatomen direkt an Stickstoff gebunden, wie aliphatische und aromatische primäre und sekundäre Amine wie Mono- und Dibutylamin, p-Phenyldiamin, bis-(p-Aminophenyl)-methan, Äthylendiamin, N,N'-Diäthylendiamin, Diäthylentriamin, Tetra-(hydroxyäthyl)-diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin, Piperidin, Guanidin und Guanidinderivate, wie Phenylguanidin und Diphenylguanidin, Dicyandiamid, Anilin/Formaldehydharze, Aminostyrolpolymerisate und Polyaminoamide, beispielsweise die, die aus aliphatischen Polyaminen und dimerisierten oder trimerisierten ungesättigten Fettsäuren hergestellt sind, Isocyanato und Isothiocyanate, Polyhydroxyphenole, beispielsweise Resorcin, Hydrochinon, 2,2-bis-(4-Hydroxyphenyl)-propan, Phenol/Aldehydharze und ölmodifizierte Phenol/Aldehydharze, Reaktionsprodukte von Aluminiumalkoholaten oder -phenolaten mit tautomer reagierenden Verbindungen vom Acetessigestertyp, Friedel-Crafts-Katalysatoren, wie $AlCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, BF_3 und ihre Komplexe mit organischen Verbindungen, Phosphorsäure

und Polycarbonsäuren und ihre Anhydride wie beispielsweise Phthalsäureanhydrid, Methylendomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Dodecenylbernsteinsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Hexachlorendomethylentetrahydrophthalsäureanhydride und Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid und ihre Mischungen und Malein- und Bernsteinsäureanhydride. Vorzugsweise ist das Härtungsmittel ein Polyamin.

Es können auch katalytische Härter verwendet werden, insbesondere tertiäre Amine wie 2,4,6-tris-(Dimethylaminomethyl)-phenol, Triäthanolamine und N-Benzyl dimethylamin, ebenso wie Alkalimetallalkoholate von Alkoholen wie 2,4-Dihydroxy-3-hydroxymethylpentan, Zinn-II-salze von Alkancarbonsäure, wie Zinn-II-octoat, Aluminiumalkoholate und Triphenylphosphin.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können reaktive Verdünnungsmittel, wie beispielsweise Phenylglycidyläther, Allylglycidyläther, oder n-Butylglycidyläther enthalten. Sie können auch Füllstoffe, andere Weichmacher und färbende Mittel, beispielsweise Asphalt, Bitumen, Glasfasern, Glimmererde, Quarzpulver, Zellulose, Kaolin, feinverteilter Siliciumdioxid (wie es unter dem eingetragenen Warenzeichen "AEROSIL" erhältlich ist) oder Metallpulver enthalten. Die vorstehenden Zusammensetzungen können beispielsweise als flexibilisierte Eintauch-Gieß-, Einbett-, Einkapselungs-, Übersugs- und Klebharze verwendet werden. Sie sind besonders wertvoll zur Herstellung von flexiblen Produkten, die zum Dichten, zum Kabel-verbinden

und bei Ingenieurbauanwendungen verwendet werden.

Die in den Beispielen verwendeten Flexibilisierungsmittel werden wie folgt hergestellt. Temperaturen sind in °C angegeben.

Flexibilisierungsmittel A

Eine gerührte Mischung von Äthan-1,2-dithiol (9,4 g, 0,1 Mol) und Bortrifluoriddiäthyläthan (10 Tropfen) wird bei 70 bis 75 °C in einer Stickstoffatmosphäre gerührt und Propylensulfid (88,8 g, 1,2 Mol) wird dann langsam mit einer Geschwindigkeit zugegeben, die ausreicht, die Mischung ohne äußere Anwendung von Wärme auf dieser Temperatur zu halten. Die Mischung wird eine Stunde bei 100 °C erhitzt und die flüchtigen Stoffe werden dann durch Erhitzen der Mischung auf 155 °C bei einem Druck von 0,5 mm entfernt. Der Rückstand ist eine klare, leicht viskose Flüssigkeit mit einem Durchschnittsmolekulargewicht (aus Jodtitration und durch Acetylierung) von 980. Die Ausbeute beträgt 92,5 g, d.h. 97 % der Theorie.

Flexibilisierungsmittel B

Propylensulfid (30 g, etwa 0,4 Mol) wird zu einer in einer Stickstoffatmosphäre auf 70 °C erhitzten, gerührten Mischung von Decan-1,10-dithiol (10,3 g, 0,05 Mol), Bortrifluoriddiäthylätherat (6 Tropfen) und Benzol (50 ml) mit einer Geschwindigkeit gegeben, die ausreicht, die Mischung ohne An-

BAD ORIGINAL

009817/1729

wendung von Wärme bei dieser Temperatur zu halten. Die Mischung wird dann unter Rückfluß 5 Stunden erhitzt und es werden flüchtige Stoffe daraus durch Erhitzen auf 115° bei 0,05 mm Druck entfernt. Der Rückstand ist eine klare, gering viskose Flüssigkeit mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 800. Die Ausbeute ist 39,1 g, d.h. 97 % der Theorie.

Flexibilisierungsmittel C

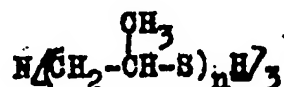
Schwefelwasserstoff wird in Äthanol (150 ml), das 15 Tropfen N-Benzyl-dimethylamin enthält, bei Raumtemperatur eingeleitet, bis eine gesättigte Lösung gebildet wird. Diese Lösung wird auf 60° erhitzt und Propylensulfid (74 g, 1 Mol) in Äthanol (70 ml) wird langsam zugegeben. Beim Abkühlen trennt sich die Mischung in zwei Schichten. Flüchtige Stoffe werden durch Erhitzen der Mischung bei 90° bei 14 mm Druck entfernt. Es bleiben 39,3 g einer klaren, leicht viskosen Flüssigkeit mit einem Durchschnittsmolekulargewicht (bestimmt durch Acetylierung) von 645 zurück. Die Analyse ergibt, daß das Produkt C=46,88 %, H=8,12 %, S=45,05 % enthält, d.h. daß kein gebundener Sauerstoff enthalten ist.

Flexibilisierungsmittel D

Eine 9n-methanolische Ammoniaklösung (16,7 ml, 0,15 Mol) wird mit 33 ml Methanol verdünnt und die Lösung wird auf 0° gekühlt. Propylensulfid (33,3 g, 0,45 Mol) wird langsam zugegeben und

BAD ORIGINAL

die Lösung wird dann auf Zimmertemperatur erwärmen gelassen. Die Lösung wird 30 Minuten leicht am Rückfluß gehalten und dann gekühlt. Die untere Schicht der Mischung wird abgetrennt und von flüchtigen Stoffen durch Erhitzen bei 70° bei einem Druck von 14 mm befreit. Es bleiben 32 g einer ziemlich viskosen, klaren Flüssigkeit mit einem Durchschnittsmolekulargewicht, bestimmt durch Acetylierung, von 1900 zurück. Das Nichtvorliegen von N-H-stretch-Absorption im Infrarotspektrum des Produkts in Verbindung mit anderen analytischen Daten zeigt, daß das Produkt die folgende Formel hat:



Flexibilisierungsmittel E

Propylensulfid (37 g, 0,5 Mol) wird langsam unter Rühren zu einer 33 Gew.-%igen wässrigen Ammoniaklösung (150 ml) bei 16° gegeben. Die Mischung erwärmt sich spontan auf 60° und wird bei dieser Temperatur 2 Stunden lang gehalten. Die Mischung trennt sich beim Kühlen in zwei Schichten. Flüchtige Stoffe werden aus der unteren Schicht durch Erhitzen bei 80° bei einem Druck von 14 mm entfernt. Es bleibt eine fast geruchlose Flüssigkeit mit niedriger Viskosität zurück, die eine geringe Menge sekundärer Aminogruppen enthält und ein Durchschnittsmolekulargewicht (bestimmt durch Acetylierung) von 660 aufweist. Die Ausbeute beträgt 31,8 g, d.h. 81 % der Theorie.

BAD ORIGINAL

Flexibilisierungsmittel P

Propylensulfid (74 g, 1 Mol) wird zu einer auf 80° erhitzte Lösung von Äthylendiamin (3 g, 0,05 Mol) in Dimethylformamid (50 ml) mit einer Geschwindigkeit gegeben, die ausreicht, die Mischung ohne die Anwendung von äußerer Wärme bei dieser Temperatur zu halten. Wenn die Zugabe vollständig ist, wird die Mischung 10 Minuten auf 130° erhitzt, dann werden flüchtige Stoffe durch Erhitzen der Mischung bei 80° bei 0,2 mm Druck entfernt. Der Rückstand ist eine farblose Flüssigkeit von mittlerer Viskosität mit einem Durchschnittsmolekulargewicht (bestimmt durch Acetylierung) von 1590. Die Infrarotspektroskopie zeigt, daß das Produkt praktisch frei von Aminogruppen ist. Die Ausbeute ist 71,4 g, d.h. 93 % der Theorie.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung. Wenn nicht anders angegeben, bedeuten Teile Gewichtsteile. Die Zugfestigkeit und die Dehnung der gehärteten Produkte werden durch Befestigen einer nicht maschinell bearbeiteten Probe von 7,62 cm x 1,9 cm x 3,2 mm bei 23° in einer Zugtestmaschine so bestimmt, daß die anfängliche Backentrennung 3,05 bis 3,56 cm beträgt und dann die Trennung mit einer Geschwindigkeit von 5,1 bis 6,3 mm/Minute gesteigert wird, bis Bruch eintritt. Die Wasserbeständigkeit der gehärteten Produkte wird gemäß British Plastics Federation Specification ZA 166ADB 107 bestimmt, mit der Ausnahme, daß die Proben nach dem Eintauchen bei 60° auf konstantes Gewicht rekonditioniert wurden.

Beispiel 1

Eine Mischung, die 15 Teile eines flüssigen Epoxydharzes (nachfolgend als "Epoxydharz A" bezeichnet), das in bekannter Weise aus bis-Phenol A und Epichlorhydrin erhalten worden ist, und einen Epoxydgehalt von 5,2 Äquiv./kg aufweist, 15 Teile Flexibilisierungsmittel A und 2,9 Teile N,N-Diäthylpropan-1,3-diamin enthält, härtet innerhalb 24 Stunden bei Raumtemperatur zu einem zähen, flexiblen Harz. Eine Probe des gehärteten Harzes zeigt nach 7-tägigem Eintauchen in Wasser bei 25° eine Gewichtszunahme von 0,9 %.

Beispiel 2

Eine Mischung von 10 Teilen Epoxydharz A, 10 Teile Flexibilisierungsmittel B und 1,8 Teile eines im Handel erhältlichen Reaktionsproduktes von Triäthylentriamin und Propylenoxyd härtet innerhalb von 18 Stunden zu einem zähen, klaren, flexiblen Harz.

Beispiel 3

Es wird eine Mischung von Epoxydharz A (100 Teile), Flexibilisierungsmittel C (100 Teile) und Triäthylentetramin (5,5 Teile) hergestellt und bei Raumtemperatur entgast. Die Mischung hat eine Gebrauchsdauer von etwa 90 Minuten und wird innerhalb 24 Stunden frei von Klebrigkeit. Das Produkt ist ein flexibles, zähes, klares Harz, das nach 24 stündigem Nachhärten bei 80° nicht weiter härtet.

Beispiel 4

Eine Mischung, die Epoxydharz A (100 Teile), Flexibilisierungsmittel D (100 Teile) und Triäthylentetramin (12 Teile) enthält, geliert innerhalb 6 Stunden und ergibt innerhalb 24 Stunden einen völlig gehärteten, zähen, flexiblen Gießling, der frei von Klebrigkeit ist.

Beispiel 5

Eine Mischung von Epoxydharz A (10 Teile), Flexibilisierungsmittel E (11 Teile) und 2,4,6-tris-(Dimethylaminomethyl)-phenol (1 Teil) hat bei Raumtemperatur eine sehr niedrige Viskosität und wird leicht entgast. Die Mischung hat eine Gebrauchsdauer von 4 Stunden und härtet innerhalb 24 Stunden bei Raumtemperatur zu einem sehr zähen, flexiblen Gießling, der nach Nachhärten bei 80° nicht weiter härtet.

Beispiel 6

Eine Mischung von Epoxydharz A (10 Teile), Flexibilisierungsmittel F (10 Teile) und Laromin LR 1035 (2,1 Teile) hat eine Gebrauchsdauer von mindestens 5 Stunden. Es härtet innerhalb 48 Stunden bei Raumtemperatur zu einem zähen, flexiblen Gießling, der nach 24-stündigem Nachhärten bei 80° nicht weiter

härtet. (Laromin LR 1035 ist ein langkettiges aliphatisches Diamin der Badischen Anilin-und-Soda Fabrik mit einem Äquivalenzgewicht, bezogen auf Wasserstoff, von 75).

Beispiel 7

Zusammensetzungen, die jeweils 100 Teile Epoxydharz A, 5 Teile N-Benzyl dimethylamin und die angegebene Menge Flexibilisierungsmittel E enthalten, haben folgende Eigenschaften:

Flexibilisierungsmittel E (Teile)	Anfangsviskosität bei 25° (Poise)	Nach 7-tägigem Härten bei 23°		
		Zugfestigkeit bei 23° (kg/cm ²)	Dehnung bei 23°	Wasserbeständigkeit bei 7-tägigem Eintauchen bei 25°
60	11	265	180%	0,66%
68	10	270	180%	0,76%
76	9	240	180%	0,79%
82	8	245	190%	0,92%
90	7	140	330%	1,04%

Beispiel 8

Zusammensetzungen, die jeweils 100 Teile Epoxydharz A, 70 Teile Flexibilisierungsmittel E und die angegebene Menge Laromin C 260 (ein flüssiges cycloaliphatisches Amin mit einem

BAD ORIGINAL

009817/1729

Äquivalenzgewicht, bezogen auf Wasserstoff, von 60 der Badischen Anilin-und-Soda Fabrik) enthalten, haben die in der folgenden Tabelle gezeigten Eigenschaften. Im Falle der Zusammensetzung, die mit⁺ gekennzeichnet ist, werden anstelle des Flexibilisierungsmittels E 67 Teile "Thiokol LP 3" verwendet.

Laromin C 260 (Teile)	Anfangsviskosität bei 25° (Poise)	Nach 7-tägigem Härten bei 23°		
		Zugfestigkeit bei 23° (kg/cm ²)	Dehnung bei 23°	Wasserbeständigkeit bei 7-tägigem Eintauchen bei 25°
10	12	135	160%	0,68%
15	10,5	190	190%	0,76%
20	8,5	185	170%	0,76%
24 ⁺	nicht bestimmt	210	58%	nicht bestimmt
25	7	180	200%	0,86%

BAD ORIGINAL

Patentansprüche

1. Härtbare Zusammensetzungen, gekennzeichnet durch ein Epoxydharz, ein Härtungsmittel und ein Addukt oder eine Mischung von Addukten mit durchschnittlich wenigstens zwei Mercaptangruppen pro Molekül eines Monoepisulfids mit einer Verbindung oder einer Mischung von Verbindungen mit durchschnittlich wenigstens zwei Wasserstoffatomen direkt an Schwefel oder Stickstoff gebunden als Flexibilisierungsmittel.
2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Monoepisulfid nur aus Wasserstoff, Schwefel, 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls einem Äthersauerstoffatom besteht.
3. Zusammensetzungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Monoepisulfid ein Alkylenepisulfid mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen verwendet wird.
4. Zusammensetzungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Monoepisulfid Propylensulfid verwendet wird.
5. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit wenigstens zwei Wasserstoffatomen direkt an Schwefel gebunden nur aus Wasserstoff, Schwefel, 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und gegebe-

benenfalls einem Äthersauerstoffatom besteht.

6. Zusammensetzungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung mit wenigstens zwei Wasserstoffatomen direkt an Schwefel gebunden ein Alkandithiol verwendet wird.
7. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung mit wenigstens zwei Wasserstoffatomen direkt an Schwefel gebunden Schwefelwasserstoff verwendet wird.
8. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung mit wenigstens zwei Wasserstoffatomen direkt an Stickstoff gebunden ein Polyamin verwendet wird.
9. Zusammensetzungen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyamin ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromatisches diprimäres Amin mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen verwendet wird.
10. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung mit wenigstens zwei Wasserstoffatomen direkt an Stickstoff gebunden Ammoniak verwendet wird.

11. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Addukt aus Propylensulfid und Ammoniak gebildet wird und ein Durchschnittsmolekulargewicht von 500 bis 2500 aufweist.

12. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Epoxydharz ein Polyglycidyläther eines Polyhydroxylalkohols oder eines Polyhydroxylphenols verwendet wird.

13. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Härtungsmittel ein Polyamin verwendet wird.

14. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Härtungsmittel ein katalytischer tert. Aminhärter verwendet wird.

BAD ORIGINAL

U09817/1729